

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Minoru CHIDA, et al.

GAU:

SERIAL NO: NEW APPLICATION

EXAMINER:

FILED: HERewith

FOR: RESIN-COATED HOT DIP GALVANIZED STEEL SHEET SUPERIOR IN WELDABILITY AND CORROSION RESISTANCE AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS  
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e):  
Application No. Date Filed
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2002-341416	November 25, 2002

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)  
☐ are submitted herewith  
☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

  
Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 05/03)

C. Irvin McClelland  
Registration Number 21,124

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 2 年 1 1 月 2 5 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 2 - 3 4 1 4 1 6  
Application Number:

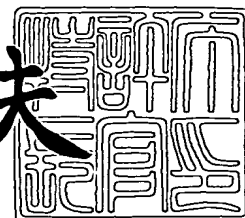
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 2 - 3 4 1 4 1 6 ]

出 願 人                      株式会社神戸製鋼所  
Applicant(s):

2 0 0 3 年    9 月 2 4 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 30797

【提出日】 平成14年11月25日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B05D 7/14  
B05D 7/24

【発明の名称】 溶接性および耐食性に優れた樹脂被覆溶融亜鉛系めっき  
銅板並びにその製造方法

【請求項の数】 10

【発明者】

    【住所又は居所】 兵庫県加古川市尾上町池田 2 2 2 2 番地 1 株式会社神  
戸製鋼所 加古川製鉄所 技術研究センター内

    【氏名】 千田 実

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪市西区江戸堀 1 丁目 6 番 1 4 号 株式会社神戸製鋼  
所 大阪支社内

    【氏名】 中元 忠繁

【発明者】

    【住所又は居所】 神戸市西区高塚台 1 丁目 5 番 5 号 株式会社神戸製鋼所  
神戸総合技術研究所内

    【氏名】 井戸 秀和

【発明者】

    【住所又は居所】 兵庫県加古川市尾上町池田 2 2 2 2 番地 1 株式会社神  
戸製鋼所 加古川製鉄所 技術研究センター内

    【氏名】 木原 敦史

【発明者】

    【住所又は居所】 兵庫県加古川市尾上町池田 2 2 2 2 番地 1 株式会社神  
戸製鋼所 加古川製鉄所 技術研究センター内

    【氏名】 梶田 富男

## 【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県加古川市尾上町池田 2 2 2 2 番地 1 株式会社神  
戸製鋼所 加古川製鉄所 技術研究センター内

【氏名】 今掘 雅司

## 【特許出願人】

【識別番号】 000001199

【氏名又は名称】 株式会社神戸製鋼所

## 【代理人】

【識別番号】 100067828

【弁理士】

【氏名又は名称】 小谷 悦司

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100075409

【弁理士】

【氏名又は名称】 植木 久一

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012472

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9703961

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 溶接性および耐食性に優れた樹脂被覆溶融亜鉛系めっき鋼板並びにその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 イオンクラスターにより分子間会合したポリオレフィン系共重合体樹脂エマルジョンに、固形物換算にて、シリカ粒子：10～55質量%未満、架橋剤：1～8質量%を含む他、タンニン酸および／またはバナジン酸アンモニウムを1～8質量%の割合で含む樹脂皮膜が溶融亜鉛系めっき鋼板の表面に形成されたものであることを特徴とする溶接性および耐食性に優れた樹脂被覆溶融亜鉛系めっき鋼板。

【請求項2】 イオンクラスターにより分子間会合したポリオレフィン系共重合体樹脂エマルジョンが、エチレン性不飽和カルボン酸を1～40質量%の範囲で含み、（メタ）アクリル酸エステル成分を含んでいてもよいオレフィン－エチレン性不飽和カルボン酸共重合体樹脂をアイオノマー化し、更に、架橋剤にて高分子化してなるポリオレフィン系共重合体樹脂エマルジョンである請求項1に記載の樹脂被覆溶融亜鉛系めっき鋼板。

【請求項3】 オレフィンがエチレンおよびスチレンから選ばれる少なくとも1種である請求項1または2に記載の樹脂被覆溶融亜鉛系めっき鋼板。

【請求項4】 イオンクラスターにより分子間会合したポリオレフィン系共重合体樹脂エマルジョンがアミンで中和されたものである請求項1～3のいずれかに記載の樹脂被覆溶融亜鉛系めっき鋼板。

【請求項5】 乾燥重量で0.1～1.5 g/m<sup>2</sup>の範囲の付着量にて樹脂皮膜が鋼板表面に形成されたものである請求項1～4のいずれかに記載の樹脂被覆溶融亜鉛系めっき鋼板。

【請求項6】 シリカ粒子が1～9 nmの範囲の平均粒径を有するものである請求項1～5のいずれかに記載の樹脂被覆溶融亜鉛系めっき鋼板。

【請求項7】 溶融亜鉛系めっき鋼板の表面が伸び率：0.01%以上のスキンプラス圧延を施したものである請求項1～6のいずれかに記載の樹脂被覆溶融亜鉛系めっき鋼板。

【請求項 8】 熔融亜鉛系めっき鋼板の表面における中心線平均粗さ  $R_a$  が  $0.1 \sim 2.0 \mu m$  の範囲である請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の樹脂被覆熔融亜鉛系めっき鋼板。

【請求項 9】 熔融亜鉛系めっき鋼板の表面が実質的にクロメート処理されていないものである請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の樹脂被覆熔融亜鉛系めっき鋼板。

【請求項 10】 イオンクラスターにより分子間会合したポリオレフィン系共重合体樹脂エマルジョンに、固形物換算にて、シリカ粒子：10 ～ 55 質量%未満、架橋剤：1 ～ 8 質量%を含む他、タンニン酸および／またはバナジン酸アンモニウムを 1 ～ 8 質量%の割合で含む水系樹脂塗料を、熔融亜鉛系めっき鋼板の表面に塗布し、鋼板を加熱して前記塗料を乾燥させて、樹脂皮膜を熔融亜鉛系めっき鋼板の表面に形成することを特徴とする溶接性および耐食性に優れた樹脂被覆熔融亜鉛系めっき鋼板の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、クロメート処理を施さなくても良好な耐食性を発揮する皮膜を形成した熔融亜鉛系めっき鋼板に関し、殊に耐食性、導電性および加工性と共に溶接性等においても優れた特性を示すことができる樹脂被覆熔融亜鉛系めっき鋼板に関するものである。尚本発明で対象とする樹脂被覆熔融亜鉛系めっき鋼板は、建築機材、電気製品、自動車等様々な用途で利用できるものであるが、以下では代表的なものとして自動車用部品に使用する場合を中心に説明を進める。

##### 【0002】

#### 【従来の技術】

現在、自動車用部品に用いられている鋼板は、耐食性を確保するという観点から、鋼板表面に熔融亜鉛めっきを施すことが多い。また、塗装して使用される用途においては、塗装性（塗膜密着性）を改善する為に、熔融亜鉛めっき層を合金化して素地鋼板とめっき層の間に  $Zn-Fe$  合金層を形成した合金化熔融亜鉛めっき鋼板も汎用されている。

## 【0003】

近年における溶融亜鉛めっき鋼板の使用環境の多様化に伴い、特に海岸地帯における海塩粒子の影響を強く受ける場所や、重工業地帯において酸性雨の影響を受ける場所等のように、過酷な環境下でしかも長時間の使用においては、通常の溶融亜鉛めっきを施しただけでは十分な耐食性を発揮することは困難であり、より耐食性に優れためっき鋼板の実現が望まれている。こうしたことから、溶融亜鉛めっき鋼板の耐食性を更に向上させるべく、通常の溶融亜鉛めっきよりも更に耐食性に優れた溶融 Zn-5%Al 合金めっき鋼板等も提案されている。

## 【0004】

ところで、こうした各種溶融亜鉛系めっき鋼板においても、耐食性（耐白錆性）が不十分な場合もあり、また塗装下地として使用する場合には塗料との密着性も確保し難いことから、その改善策として溶融亜鉛めっき鋼板表面にクロメート処理を施すことも行われている。

## 【0005】

しかしながら、クロメート処理を行った場合には、白錆抑制効果には優れているものの、塗膜との密着性が十分とは言えず、加えて有害な 6 価クロムを多量に含むという問題がある。特に、近年においては、環境問題への意識が高くなってくるにつけて、クロメート処理は回避される傾向にあり、殆どの用途でノンクロメート処理に移行しつつある。

## 【0006】

こうした状況の下で、クロメートを用いない表面処理法についても多くの改良研究が進められている。こうした技術として、溶融亜鉛系めっき層表面をクロム未含有の有機皮膜（樹脂皮膜）で直接被覆する方法が提案されている（特許文献 1、2）。

## 【0007】

しかしながら、これまで提案されてきた樹脂被覆溶融亜鉛系めっき鋼板では、溶融亜鉛系めっき層に対する有機皮膜の密着性が十分であるとは言えず、塗装下地処理として採用したときに、有機皮膜がめっき層との界面で剥離し易いという問題がある。

## 【0008】

ところで、溶融亜鉛系めっき鋼板は溶接して用いられることが多く、例えば鋼板同士をスポット溶接する際には、良好な溶接性を維持するためには樹脂皮膜の持つ電氣的抵抗（以下、「層間抵抗」と呼ぶ）があまり高くなり過ぎないことも重要である。こうした特性は、鋼板同士をプロジェクション溶接（突起溶接）する際においても重要な要件である。また家電製品では高い導電性を示すことによって、製品として必要なアース性が発揮される必要がある。

## 【0009】

こうしたことから、上記溶融亜鉛系めっき鋼板では耐食性は勿論のこと、良好な溶接性を示すことも必要であるが、これまでの樹脂皮膜を形成した溶融亜鉛系めっき鋼板を形成したものではこれらの特性が発揮しにくいという問題がある。また、表面処理溶融亜鉛めっき鋼板では、いずれの用途に使用されるにしても、プレス成形されて製品化されるので、加工性が良好であることも必要であるが、こうした加工性についても十分とは言えない。

## 【0010】

## 【特許文献1】

特開平8-67834号公報、

## 【特許文献2】

特公平9-221595号公報

## 【0011】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、こうした状況の下でなされたものであって、その目的は、溶接性、耐食性および加工性等においてもバランス良く優れた特性を示すことができる樹脂被覆溶融亜鉛系めっき鋼板、およびそのような樹脂被覆溶融亜鉛系めっき鋼板を製造する為の有用な方法を提供することにある。

## 【0012】

## 【課題を解決するための手段】

上記目的を達成し得た本発明の樹脂被覆溶融亜鉛系めっき鋼板とは、イオンクラスタにより分子間会合したポリオレフィン系共重合体樹脂エマルジョンに、



固形物換算にて、シリカ粒子：10～55質量%未満、架橋剤：1～8質量%を含む他、タンニン酸および／またはバナジン酸アンモニウムを1～8質量%の割合で含む皮膜が溶融亜鉛系めっき鋼板の表面に形成されたものである点に要旨を有するものである。

#### 【0013】

上記樹脂被覆溶融亜鉛系めっき鋼板で用いるポリオレフィン系共重合体樹脂エマルジョンとしては、イオンクラスターにより分子間会合したポリオレフィン系共重合体樹脂エマルジョンが、エチレン性不飽和カルボン酸を1～40質量%の範囲で含み、(メタ)アクリル酸エステル成分を含んでいてもよいオレフィン-エチレン性不飽和カルボン酸共重合体樹脂をアイオノマー化し、更に、架橋剤にて高分子化してなるポリオレフィン系共重合体樹脂エマルジョンが挙げられる。また、上記オレフィン、エチレンおよびスチレンから選ばれる少なくとも1種が挙げられる。

#### 【0014】

本発明の樹脂被覆溶融亜鉛系めっき用鋼板においては、下記(a)～(f)の少なくともいずれかの要件を満足するものであることが好ましい。

(a) イオンクラスターによる分子間会合したポリオレフィン系共重合体樹脂エマルジョンがアミンで中和されたものである。

(b) 乾燥重量で0.1～1.5 g/m<sup>2</sup>の範囲の付着量にて樹脂皮膜が溶融亜鉛系めっき鋼板表面に形成されたものである。

(c) シリカ粒子が1～9 nmの範囲の平均粒径を有するものである。

(d) 溶融亜鉛系めっき鋼板の表面が伸び率：0.01%以上のスキンプス圧延が施されたものである。

(e) 溶融亜鉛系めっき鋼板の表面における中心線平均粗さR<sub>a</sub>が0.1～2.0 μmの範囲である。

(f) 溶融亜鉛系めっき鋼板の表面が実質的にクロメート処理されていないものである。

#### 【0015】

一方、上記目的を達成し得た本発明の製造方法とは、イオンクラスターによ

り分子間会合したポリオレフィン系共重合体樹脂エマルジョンに、固形物換算にて、シリカ粒子：10～55質量%未満、架橋剤：1～8質量%を含む他、タンニン酸および／またはバナジン酸アンモニウムを1～8質量%の割合で含む水系樹脂塗料を、溶融亜鉛めっき鋼板の表面に塗布し、鋼板を加熱して水系樹脂塗料を乾燥させて、樹脂皮膜を溶融亜鉛めっき鋼板の表面に形成する点に要旨を有するものである。

#### 【0016】

##### 【発明の実施の形態】

本発明者らは、皮膜処理溶融亜鉛めっき鋼板の特性を改善するという観点から、かねてより研究を重ねてきた。そして、その研究の一環として、樹脂皮膜の組成を適切に調整したものでは、皮膜処理溶融亜鉛めっき鋼板の耐食性や導電性は勿論のこと、塗膜密着性や、加工性等の特性が格段に向上し得ることを見出し、その技術的意義が認められたので先に出願している（特願2002-154647号）。

#### 【0017】

こうした技術の開発によって、皮膜処理溶融亜鉛めっき鋼板の特性が格段に向上し得たのであるが、この技術においても若干の改良すべき余地が残されていた。即ち、鋼板表面に被覆する樹脂皮膜の特性によって層間抵抗が若干上昇し、これによって溶接性（例えば、スポット溶接連続打点性やプロジェクション溶接性）が多少低くなるという問題があった。

#### 【0018】

そこで、こうした問題を改善した皮膜処理溶融亜鉛めっき鋼板を目指して更に鋭意研究した。その結果、上記のように樹脂皮膜の組成を適切に調整したものでは、溶接性が格段に改善されると共に、他の基本的な特性においても良好であることを見出し、本発明を完成した。以下、本発明で規定する各要件について説明する。

#### 【0019】

本発明においては、水系樹脂塗料における樹脂成分として、イオンクラスターにより分子間会合したポリオレフィン系共重合体樹脂エマルジョンが用いられる

。このポリオレフィン系共重合体樹脂エマルジョンは、エチレン性不飽和カルボン酸成分を1～40質量%の範囲で含み、(メタ)アクリル酸エステル成分を含んでいてもよいオレフィン-エチレン性不飽和カルボン酸共重合体樹脂をアイオノマー化し、更に、架橋剤にて架橋して高分子化してなるポリオレフィン系共重合体樹脂であることが好ましい。

#### 【0020】

上記イオンクラスターにより分子間会合したポリオレフィン系共重合体樹脂エマルジョンは、カルボキシル基を有するポリオレフィン系共重合体を製造する第1の工程と、かくして得られたポリオレフィン系共重合体をアイオノマー化する第2工程と、更に得られたアイオノマー樹脂を高分子化する第3の工程を経ることによって得ることができる。

#### 【0021】

このようにして得られるポリオレフィン系共重合体樹脂エマルジョンは、これに夫々所定量のシリカ粒子および架橋剤の他、タンニン酸および／またはバナジン酸アンモニウムを加えて水性樹脂塗料とし、この水性樹脂塗料を溶融亜鉛めっき鋼板の表面に塗布し、次いで溶融亜鉛めっき鋼板を所定の温度に加熱して塗料を乾燥させて、樹脂皮膜を形成することによって、目的とする導電性・溶接性および耐食性・塗装性等に優れた皮膜性能を発揮する皮膜処理溶融亜鉛めっき鋼板が得られる。

#### 【0022】

イオンクラスターにより分子間会合したポリオレフィン系共重合体エマルジョンの製造において、第1工程である共重合体の製造工程は次の通りである。まず、第1の単量体としてのオレフィンと、第2の単量体としてのエチレン性不飽和カルボン酸1～40質量%とを含み、必要に応じて、その他の共重合可能な第3の単量体成分からなる単量体混合物を水性分散媒中で温度200～300℃、圧力1000～2000気圧の条件下で共重合させて、カルボキシル基を有するポリオレフィン系共重合体樹脂エマルジョンを調製する。

#### 【0023】

上記で用いるエチレン性不飽和カルボン酸としては、例えば(メタ)アクリル

酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等を挙げることができるが、このうち特に好ましいのは（メタ）アクリル酸である。また、第1の単量体としてのオレフィンとしては、通常、エチレン、プロピレン等の脂肪族 $\alpha$ -オレフィンやスチレン等の芳香族ビニル化合物が好ましく用いられる。従って、本発明で好ましく用いられるポリオレフィン系共重合体樹脂としては、例えば、エチレンー（メタ）アクリル酸共重合体樹脂、スチレンー（メタ）アクリル酸共重合体樹脂、エチレンー（メタ）アクリル酸共重合体樹脂等を挙げることができる。

#### 【0024】

本発明においては、上記第1および第2の単量体に加えて、必要に応じて、第3の単量体として、例えば（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル等の（メタ）アクリル酸エステル、スチレン、ビニルトルエン、クロロエチレン等のスチレン系単量体、（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシプロピル等の（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキル、N-メチロール（メタ）アクリルアミド等のN-置換（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリル酸グリシジル等のエポキシ基含有（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）アクリロニトリル等の1種または2種以上を用いることができる。

#### 【0025】

上記のようなポリオレフィン系共重合体樹脂において、エチレン性不飽和カルボン酸成分が40質量%よりも多くなると、その後の乳化アイオノマー工程と高分子量化工程を経て得られるイオンクラスターにより分子間会合したポリオレフィン系共重合体樹脂エマルジョンを皮膜形成材料として用いても、得られる樹脂被覆溶融亜鉛系めっき鋼板が十分な耐食性を発揮することができない。また、エチレン性不飽和カルボン酸成分が1質量%よりも少なくなると、得られるポリオレフィン系共重合体樹脂を水溶性または水分散性とすることが困難であり、本発明で用いるエマルジョンを得ることができない。

#### 【0026】

上記水性分散媒としては、水または水と親水性有機溶媒との混合物が用いられる。親水性有機溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、n-プロパノール

ル等の低級脂肪酸アルコールや、エチレングリコールメチルエーテル等のグリコールエーテル、エチレングリコールアセテート等のグリコールエステル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル、ジメチルホルムアミド、ジアセチルアルコール等が用いられる。

#### 【0027】

第1の工程で得られたポリオレフィン系共重合体樹脂は、次いで乳化アイオノマー化される。このアイオノマー化は、通常、温度80～300℃、圧力1～20気圧の条件下に適宜の陽イオンを用いて行う。このとき用いる陽イオンとしては、金属イオンが好ましく、例えばリチウム、カリウム、マグネシウム、亜鉛、ナトリウム、カルシウム、鉄、アルミニウム等の金属イオンが挙げられる。

#### 【0028】

尚、イオンクラスターにより分子会合したポリオレフィン系共重合体樹脂エマルジョンは、アミンで中和したものであることが好ましい。こうしたアミンの添加で中和させることによって、エマルジョン粒子の粒子径が小さくなり、造膜性が向上して水の透過性を抑制する効果が発揮されて皮膜の耐食性が向上することになる。上記中和は、これまでアンモニアによって行われるのが一般的であるが、こうしたアンモニア等の中和剤と比べて、アミンの融点が高いので、塗布乾燥時の造膜速度が穏やかになり、エマルジョン粒子の融着・レベリング性が向上して緻密な皮膜が形成されることになる。このとき用いるアミンの種類としては、例えばイソプロパノールアミン、N，N-ジエチルエタノールアミン、N，N-ジメチルエタノールアミン、モノエタノールアミン、N，n-ブチルジエタノールアミン等が挙げられる。

#### 【0029】

上記アイオノマー化した樹脂には、架橋剤を添加して架橋させることによって、イオンクラスターにより分子会合したポリオレフィン系共重合体を得ることができる。このとき用いる架橋剤としては、イオンクラスターにより分子会合したポリオレフィン系共重合体樹脂のカルボキシル基を架橋できるものであれば、その種類については限定されるものではなく、例えばエポキシ基、イソシアネート基、カルボキシイミド基、アジリジニル基等を有する有機化合物等が採用できる

が、特に耐食性のみならず、安定性や架橋効率の点でエポキシ系架橋剤が好ましい。

#### 【0030】

この架橋剤の皮膜中の含有量は1～8質量%（固形物換算）程度とするのが良い。架橋剤の含有量が1質量%よりも少なくなると、イオンクラスターにより分子間会合したポリオレフィン系共重合体樹脂中の架橋反応が不十分になるので、耐食性に劣る皮膜となる。また、架橋剤の含有量が8質量%を超えると、水系塗料がゲル化し、めっき鋼板への塗布ができなくなる。尚、架橋反応は、通常、温度：30～200℃程度、圧力：常圧～20気圧程度の条件下で行うことが好ましい。

#### 【0031】

本発明で用いる塗料では、固形物換算にて、シリカ粒子を10～55質量%未満の割合で含むものである。このシリカ粒子は、得られる皮膜に優れた耐食性・塗装性を付与し、更には加工時の皮膜の疵付き、黒化現象の発生等を抑制するのに有効である。こうした効果を発揮させるためには、シリカ粒子が固形物換算で10質量%以上含有させる必要がある。しかしながらシリカ粒子の含有量が55質量%以上となると、シリカ粒子が溶接電極チップに堆積し、スパークを引き起こすことで電極チップが損傷を受け、電極寿命が極端に短くなる。

#### 【0032】

上記のようなシリカ粒子の効果を最大限に発揮させるためには、シリカ粒子の平均粒径は1～9nm程度であることが好ましい。シリカ粒子の平均粒径が小さくなるほど、皮膜の耐食性は向上する。しかしながら、極端に小さい粒径のシリカ粒子を用いても、耐食性の向上効果がそれに対応して大きくなるものではなく、塗料中での安定性が劣化してゲル化し易くなる。こうした観点から、シリカ粒子は平均粒径で1nm以上であることが好ましい。他方、シリカ粒子があまり大きくなると、皮膜の造膜性が劣化して、耐食性が低下することになるので平均粒径で9nm以下とするのが良い。

#### 【0033】

本発明の皮膜には、タンニン酸および／またはバナジン酸アンモニウムを含有

させる必要がある。これらは、熔融亜鉛系めっき鋼板表面に不導体被膜を形成して熔融亜鉛系めっき鋼板の耐食性を向上させるのに有効である。こうした効果を有効に発揮させるためには、その1種または2種を1質量%以上含有させる必要がある。しかしながら、その含有量が過剰になって8質量%を超えると、樹脂エマルジョンの安定性が劣化して均一な皮膜が形成されにくくなり、耐食性が劣化する。また、高温多湿環境下においては、多量に添加された添加剤が酸化されて、熔融亜鉛系めっき鋼板の外観が黄色に変色するのが顕著になる。

#### 【0034】

本発明の皮膜付き熔融亜鉛めっき鋼板は、上記のようなイオンクラスターにより分子間会合したポリオレフィン系共重合体樹脂エマルジョンに、所定量のシリカ粒子と架橋剤の他、タンニン酸および／またはバナジン酸アンモニウムを含有する水系樹脂塗料を熔融亜鉛系めっき鋼板表面上に塗布し、所定の温度に加熱し、塗料を乾燥させて樹脂皮膜を熔融亜鉛系めっき鋼板表面に形成させることによって製造することができる。

#### 【0035】

本発明の皮膜付き熔融亜鉛系めっき鋼板では、皮膜の鋼板への付着量は乾燥重量で0.1～1.5 g/m<sup>2</sup>の範囲とすることが好ましい。この付着量が0.1 g/m<sup>2</sup>よりも少なくなると、塗料を鋼板表面に均一に塗布することができず、加工性、耐食性、塗装性等、目的とする各種特性をバランス良く発揮させることができなくなる。一方、皮膜の付着量が1.5 g/m<sup>2</sup>を超えると、導電性や層間抵抗が劣化して溶接性が悪くなる。また、プレス加工において、皮膜の剥離量が多くなって、金型に剥離皮膜が蓄積して、プレス成形に支障が生じるばかりか、製造コストも高くなる。

#### 【0036】

本発明の皮膜には、必要によって、潤滑性や耐黒変性等を向上させる為の添加剤を加えることもできる。このうち潤滑性を向上させる添加剤（潤滑剤）は、皮膜の潤滑性を改善することによって皮膜への疵付きを防止し、加工時の皮膜の損傷を低減するのに有効に作用する。こうした添加剤としては、ポリエチレンワックス、酸化ポリエチレンワックス、酸化ポリプロピレンワックス、カルナバワックス

クス、パラフィンワックス、モンタンワックス、ライスワックス、テフロンワックス、2 硫化炭素、グラファイト等の固体潤滑剤が挙げられ、これらの固体潤滑剤の中から1種または2種以上を任意に選択して用いればよい。また、皮膜の耐黒変性を向上する為には、皮膜中にC o 含有化合物やN i 含有化合物を含有することが好ましい。尚、これらの添加剤は皮膜の本来の目的特性を阻害しない程度の範囲で含有することが必要であり、いずれも10質量%までとすることが好ましい。

#### 【0037】

本発明で皮膜が被覆される溶融亜鉛系めっき鋼板（原板）としては、通常の溶融亜鉛めっき鋼板（G I）は勿論のこと、これを合金化した合金化溶融亜鉛めっき鋼板（G A）、更には溶融亜鉛Z n - 5 % A l 合金めっき鋼板（G F）等のいずれも含むものである。但し、電気亜鉛めっき鋼板では、その鋼板表面に上記のような皮膜を形成しても希望する特性（特に、耐食性）が発揮されないことを本発明者らは確認している。

#### 【0038】

本発明で用いる溶融亜鉛系めっき鋼板の表面には、必要によってスキンプス圧延を施すことも有用である。こうしたスキンプス圧延を施すことによって、溶融亜鉛系めっき表面の酸化層が破壊されるという理由から、樹脂皮膜と溶融亜鉛系めっき層との反応性が向上して樹脂皮膜の耐食性が更に向上したものとなる。こうした効果を発揮させるためには、スキンプス圧延の伸び率は0.01%以上とすることが好ましいが、伸び率が大きくなるとワークロールへのピックアップが発生し易くなるので、4%以下とするのが良い。

#### 【0039】

また、溶融亜鉛系めっき鋼板表面がある程度の粗度を有することによって、樹脂皮膜と溶融亜鉛系めっき層との密着性を高めることができる。こうした効果を発揮させるためには、溶融亜鉛系めっき鋼板の表面における中心線平均粗さR a が0.1  $\mu$ m以上とすることが好ましいが、R a が2.0  $\mu$ mよりも大きくなると皮膜が均一に形成されにくくなって耐食性が向上しない傾向を示す。

#### 【0040】



本発明で原板として用いる熔融亜鉛系めっき鋼板の表面は、実質的にクロメート処理されていないものを想定したものであるが、必要によって各種のクロメート処理或はノンクロメート処理を施すこともできる。また熔融亜鉛系めっき鋼板の表面には、Cr処理やNi処理、更にはインヒビター処理等、各種の前処理を施すこともできる。

#### 【0041】

本発明の樹脂被覆熔融亜鉛系めっき鋼板は、上記構成を採用することによって、良好な特性を発揮するものとなるが、耐食性や上塗り塗料との塗膜密着性、加工性などを更に向上させる目的で、皮膜の表面に更に各種有機系若しくは無機系被膜または有機無機複合被膜を形成（積層）することも可能である。

#### 【0042】

以下、実施例によって本発明の作用効果を更に具体的に示すが、下記実施例は本発明を限定する性質のものではなく、前・後記の趣旨に徴して設計変更することはいずれも本発明の技術的範囲に含まれるものである。

#### 【0043】

##### 【実施例】

以下の実施例においては、熔融亜鉛めっき鋼板（スキンプス伸び率：0～4％、表面粗さRa：0.05～3 $\mu$ m）を、アルカリ脱脂後水洗、乾燥したものを原板として用い、この表面に各種皮膜を形成した皮膜付き熔融亜鉛めっき鋼板について各特性を評価した。また、一部の比較例については、スキンプス伸び率を変化させた電気亜鉛めっき鋼板（EG）も用いた。下記の実施例における評価項目および試験方法は、次の通りである。

##### （1）溶接性

材質1％Cr-Cuのドーム型（先端径：6mm、40mmR）電極を用いて、加圧力：2156N（220kgf）、14サイクル（60Hz）で5 $\sqrt$ tのナゲットが形成される溶接電流より1KA高い電流で、1000打点スポット溶接を実施し、全溶接点における良溶接点の百分率を求め、溶接性とした。また、全打点における表散り（表面スパーク）の発生状況を目視で評価した。

・溶接性：百分率

## ・表散り

◎：極めて良い

○：良い

△：悪い

×：極めて悪い

## (2) 耐食性

裏側とエッジシールした平板の供試片について、J I S Z 2 3 7 1 に規定された塩水噴霧試験を実施し、白錆が 1 % (面積率) 発生するまでの時間にて評価した。このときの評価基準を、以下に示す。

## 【0 0 4 4】

◎：白錆 1 % 発生まで 9 6 時間以上

○：白錆 1 % 発生まで 4 8 時間以上、9 6 時間未満

△：白錆 1 % 発生まで 2 4 時間以上、4 8 時間未満

×：白錆 1 % 発生まで 2 4 時間未満

## (3) 層間抵抗

J I S - C 2 5 5 0 - 9 に従い、試験電圧：0. 5 V、測定電流範囲：0 ~ 1 A、接触子の総面積：1 0 c m<sup>2</sup>、標準試験圧力：2 N / m m<sup>2</sup> ± 5 % で層間抵抗を測定した。このときの評価基準を、以下に示す。

## 【0 0 4 5】

◎：0. 1 ~ 1. 0 Ω 未満

○：1. 0 ~ 5. 0 Ω 未満

△：5. 0 ~ 1 0. 0 Ω 未満

×：1 0. 0 Ω 以上

## (4) 加工性

得られた皮膜付き溶融亜鉛めっき鋼板の深絞り加工性を評価するために、8 0 トンのクランクプレス装置を用いて、単発のプレス試験を実施し、成形品の摺動面の擦り疵、型かじり、耐黒化性を目視で評価した。このときの評価基準は、以下に示す。

## 【0 0 4 6】

◎：極めて良い。

【0047】

○：良い

△：悪い

×：極めて悪い

(5) 高温高湿環境下での色調変化

得られた皮膜付き溶融亜鉛めっき銅板を温度：50℃×湿度：98%RHの環境下で168時間放置した前後の色調変化を目視で評価し、以下の基準で判定した。

【0048】

◎：極めて良い（色調変化なし）

○：良い（色調変化殆どなし）

△：悪い（色調が少し変化）

×：極めて悪い（色調が大きく変化）

実施例 1

エチレン性不飽和カルボン酸を0.5～4.5質量%含有するポリオレフィン系共重合体樹脂エマルジョンをアミンで中和し、水酸化ナトリウムでアイオノマー化し、更にアジリジニル基を有する有機化合物を架橋剤として添加して高分子化し、イオンクラスターにより高分子間会合したポリオレフィン系共重合体エマルジョンを調製した。

【0049】

これに固形分換算にて、シリカ粒子（平均粒径：4～6 nm）3.5質量%、エポキシ系架橋剤（「EPICLON CR5L」大日本インキ化学工業社製）5質量%、バナジン酸アンモニウム5質量%を加えて、水系樹脂塗料を調製した。この水系樹脂塗料を溶融亜鉛めっき銅板（スキンパス伸び率：1.0%、表面粗さRa：1.0 μm）の表面に塗布し、板温100℃で加熱乾燥して、付着量が1 g/m<sup>2</sup>の樹脂皮膜を有する樹脂被覆溶融亜鉛めっき銅板を得た。こうして得られた樹脂被覆溶融亜鉛めっき銅板の耐食性を下記表1に示す。

【0050】

【表 1】

No.	エチレン性不飽和カルボン酸 の含有率(質量%)	耐食性
1	1.0	○
2	5.0	◎
3	10.0	◎
4	20.0	◎
5	40.0	○
6	0.5	水分散不可
7	45.0	△

## 【0051】

## 実施例 2

エチレン性不飽和カルボン酸を 20 質量%含有するポリオレフィン系共重合体樹脂エマルジョンをアミンで中和し、水酸化ナトリウムでアイオノマー化し、更にアジリジニル基を有する有機化合物を架橋剤として添加して高分子化し、イオンクラスターにより分子間会合したポリオレフィン系共重合体エマルジョンを調製した。

## 【0052】

これに固形分換算にて、シリカ粒子（平均粒径：4～6 nm）20～60 質量%、エポキシ系架橋剤（「EPICLON CR5L」大日本インキ化学工業社製）5 質量%、バナジン酸アンモニウム 5 質量%を加えて、水系樹脂塗料を調製した。この水系樹脂塗料を溶融亜鉛めっき鋼板（スキンプス伸び率：1.0%、表面粗さ Ra：1.0 μm）の表面に塗布し、板温 100℃で加熱乾燥して、付着量が 0.5 g/m<sup>2</sup>の皮膜を有する樹脂被覆溶融亜鉛めっき鋼板を得た。こうして得られた樹脂被覆溶融亜鉛めっき鋼板の耐食性、溶接性および散り発生状況を下記表 2 に示す。

## 【0053】

【表 2】

No.	シリカ粒子の含有率(質量%)	耐食性	溶接性	散り発生状況
8	10	○	100%	◎
9	20	◎	95%	◎
10	35	◎	90%	◎
11	50	◎	80%	○
12	54	◎	75%	○
13	5	×	100%	◎
14	9	△	100%	◎
15	56	◎	10%	△
16	65	◎	5%	×

## 【0054】

## 実施例 3

エチレン性不飽和カルボン酸を 20 質量%含有するポリオレフィン系共重合体樹脂エマルジョンをアミンで中和し、水酸化ナトリウムでアイオノマー化し、更にアジリジニル基を有する有機化合物を架橋剤として添加して高分子化し、イオンクラスターにより分子間会合したポリオレフィン系共重合体エマルジョンを調製した。

## 【0055】

これに固形分換算にて、シリカ粒子（平均粒径：4～6 nm）35 質量%、エポキシ系架橋剤（「EPICLON CR5L」大日本インキ化学工業社製）0～10 質量%、バナジン酸アンモニウム 5 質量%を加えて、水系樹脂塗料を調製した。この水系樹脂塗料を溶融亜鉛めっき鋼板（スキンパス伸び率：1.0%、表面粗さ Ra：1.0 μm）の表面に塗布し、板温 100℃で加熱乾燥して、付着量が 0.5 g/m<sup>2</sup>の皮膜を有する樹脂被覆溶融亜鉛めっき鋼板を得た。こうして得られた樹脂被覆溶融亜鉛めっき鋼板の耐食性を下記表 3 に示す。

## 【0056】

【表 3】

No.	架橋剤の含有量 (質量%)	耐食性
17	1.0	○
18	2.0	◎
19	5.0	◎
20	8.0	◎
21	0	△
22	8.5	塗布不可(水系塗料ゲル化)
23	9.0	塗布不可(水系塗料ゲル化)

【0057】

実施例 4

エチレン性不飽和カルボン酸を 20 質量%含有するポリオレフィン系共重合体樹脂エマルジョンをアミンで中和し、水酸化ナトリウムでアイオノマー化し、更にアジリジニル基を有する有機化合物を架橋剤として添加して高分子化し、イオンクラスターにより分子間会合したポリオレフィン系共重合体エマルジョンを調製した。

【0058】

これに固形分換算にて、シリカ粒子（平均粒径：4～6 nm）35 質量%、エポキシ系架橋剤（「EPICLON CR5L」大日本インキ化学工業社製）5 質量%、タンニン酸および／またはバナジン酸アンモニウムを 0～10 質量%の範囲で加えて、水系樹脂塗料を調製した。この水系樹脂塗料を溶融亜鉛めっき鋼板（スキンプス伸び率：1.0%、表面粗さ Ra：1.0 μm）の表面に塗布し、板温 100℃で加熱乾燥して、付着量が 0.5 g/m<sup>2</sup>の皮膜を有する樹脂被覆溶融亜鉛めっき鋼板を得た。こうして得られた樹脂被覆溶融亜鉛めっき鋼板の耐食性および高温高湿下での色調変化を下記表 4 に示す。

【0059】

【表 4】

No.	タンニン酸の含有量 (質量%)	バナジン酸アンモニウムの含有量(質量%)	耐食性	高温高湿環境下での色調変化
24	2.0	0	○	◎
25	5.0	0	◎	◎
26	8.0	0	◎	○
27	0	2.0	○	◎
28	0	5.0	◎	◎
29	0	8.0	◎	○
30	2.5	2.5	◎	◎
31	0	0	△	◎
32	9.0	0	△	△
33	0	9.0	△	◎
34	10.0	0	処理液ゲル化	
35	0	10.0	処理液沈殿	
36	5.0	5.0	処理液ゲル化	

## 【0060】

## 実施例 5

エチレン性不飽和カルボン酸を 20 質量%含有するポリオレフィン系共重合体樹脂エマルジョンをアミンまたはアンモニアで中和し、水酸化ナトリウムでアイオノマー化し、更にアジリジニル基を有する有機化合物を架橋剤として添加して高分子化し、イオンクラスターにより分子間会合したポリオレフィン系共重合体エマルジョンを調製した。

## 【0061】

これに固形分換算にて、シリカ粒子（平均粒径：4～6 nm）35 質量%、エポキシ系架橋剤（「EPICLON CR5L」大日本インキ化学工業社製）5 質量%、バナジン酸アンモニウム 5 質量%を加えて、水系樹脂塗料を調製した。この水系樹脂塗料を溶融亜鉛めっき鋼板（スキンパス伸び率：1.0%、表面粗さ Ra：1.0 μm）の表面に塗布し、板温 100℃で加熱乾燥して、付着量 0.05～2.5 g/m<sup>2</sup>の皮膜を有する樹脂被覆溶融亜鉛めっき鋼板を得た。こうして得られた樹脂被覆溶融亜鉛めっき鋼板の耐食性、溶接性、散り発生状況、

層間抵抗および加工性を下記表 5 に示す。

【0062】

【表 5】

No.	中和剤の種類	付着量 (g/m <sup>2</sup> )	耐食性	溶接性	散り発生状況	層間抵抗	加工性
37	アミン	0.1	○	100%	◎	◎	○
38	アミン	0.5	◎	90%	◎	○	◎
39	アミン	1.0	◎	80%	◎	○	◎
40	アミン	1.2	◎	77%	◎	○	◎
41	アミン	1.5	◎	75%	○	○	◎
42	アンモニア	0.5	×	90%	◎	○	◎
43	アンモニア	1.0	△	80%	◎	○	◎
44	アミン	0.05	△	100%	◎	◎	×
45	アミン	1.8	◎	60%	△	△	○
46	アミン	2.0	◎	40%	×	×	○

【0063】

#### 実施例 6

エチレン性不飽和カルボン酸を 20 質量%含有するポリオレフィン系共重合体樹脂エマルジョンをアミンで中和し、水酸化ナトリウムでアイオノマー化し、更にアジリジニル基を有する有機化合物を架橋剤として添加して高分子化し、イオ



ンクラスターにより分子間会合したポリオレフィン系共重合体エマルジョンを調製した。

#### 【0064】

これに固形分換算にて、シリカ粒子 35 質量%、エポキシ系架橋剤（「EPICLON CR5L」大日本インキ化学工業社製）5 質量%、およびバナジン酸アンモニウム 5 質量%を加えて、水系樹脂塗料を調製した。このとき、シリカ粒子の平均粒径が 4 ~ 100 nm の範囲内で適切な粒子径を有するものを各種選んで用いた。この水系樹脂塗料を熔融亜鉛めっき鋼板（スキンパス伸び率：1.0 %、表面粗さ  $R_a$  : 1.0  $\mu m$ ）の表面に塗布し、板温 100℃で加熱乾燥して、付着量が 0.5 g/m<sup>2</sup>の皮膜を有する樹脂被覆熔融亜鉛めっき鋼板を得た。こうして得られた樹脂被覆熔融亜鉛めっき鋼板の耐食性を、シリカの平均粒子径との関係で下記表 6 に示す。

#### 【0065】

【表 6】

No.	シリカの平均粒子径 (nm)	耐食性
47	4~6	◎
48	10~20	○
49	40~60	○
50	70~100	○

#### 【0066】

##### 実施例 7

エチレン性不飽和カルボン酸を 20 質量%含有するポリオレフィン系共重合体樹脂エマルジョンをアミンで中和し、水酸化ナトリウムでアイオノマー化し、更にアジリジニル基を有する有機化合物を架橋剤として添加して高分子化し、イオンクラスターにより分子間会合したポリオレフィン系共重合体エマルジョンを調製した。

#### 【0067】

これに固形分換算にて、シリカ粒子（平均粒径：4 ~ 100 nm）35 質量%

、エポキシ系架橋剤（「E P I C L O N C R 5 L」大日本インキ化学工業社製）5質量%、およびバナジンアンモニウム5質量%を加えて、水系樹脂塗料を調製した。この水系樹脂塗料を熔融亜鉛めっき鋼板（スキンプス伸び率：0～4.0%、表面粗さR a：1.0 $\mu$ m）の表面に塗布し、板温100℃で加熱乾燥して、付着量が0.5g/m<sup>2</sup>の皮膜を有する樹脂被覆熔融亜鉛めっき鋼板を得た。こうして得られた樹脂被覆熔融亜鉛めっき鋼板の耐食性を、スキンプス伸び率との関係で下記表7に示す。

【0068】

【表7】

No.	原板の種類	スキンプス伸び率 (%)	耐食性
51	GI	0.01	◎
52	GI	1.0	◎
53	GI	2.0	◎
54	GI	3.0	◎
55	GI	4.0	○
56	GI	0	×
57	GI	0.005	△
58	EG	0	×

【0069】

実施例8

エチレン性不飽和カルボン酸を20質量%含有するポリオレフィン系共重合体樹脂エマルジョンをアミンで中和し、水酸化ナトリウムでアイオノマー化し、更にアジリジニル基を有する有機化合物を架橋剤として添加して高分子化し、イオンクラスターにより分子間会合したポリオレフィン系共重合体エマルジョンを調製した。

【0070】

これに固形分換算にて、シリカ粒子（平均粒径：4～100nm）35質量%、エポキシ系架橋剤（「E P I C L O N C R 5 L」大日本インキ化学工業社製）5質量%、バナジン酸アンモニウム5質量%を加えて、水系樹脂塗料を調製し

た。この水系樹脂塗料を熔融亜鉛めっき鋼板（スキンパス伸び率：0～4%、表面粗さ  $Ra$ ：0.05～3.0  $\mu m$ ）の表面に塗布し、板温 100℃で加熱乾燥して、付着量が 0.5 g/m<sup>2</sup>の皮膜を有する樹脂被覆熔融亜鉛めっき鋼板を得た。こうして得られた樹脂被覆熔融亜鉛めっき鋼板の耐食性を、表面粗さ  $Ra$  との関係で下記表 8 に示す。

## 【0071】

【表 8】

No.	原板の種類	表面粗度 $Ra$ ( $\mu m$ )	耐食性
59	GI	0.1	◎
60	GI	1.0	◎
61	GI	1.5	◎
62	GI	1.8	◎
63	GI	2.0	○
64	GI	2.5	△
65	GI	0.05	×
66	GI	0.08	△
67	EG	0.8	×

## 【0072】

これらの結果から明らかな様に、本発明で規定する要件を満足する樹脂被覆熔融亜鉛系めっき鋼板は、溶接性、耐食性および導電性が良好であると共に適度の層間抵抗を有し、しかも塗装性（塗膜密着性）や加工性等においてもバランス良く優れた特性を示していることが分かる。

## 【0073】

## 【発明の効果】

本発明は以上の様に構成されており、溶接性、耐食性および加工性等においてもバランス良く優れた特性を示す樹脂被覆熔融亜鉛系めっき鋼板が実現でき、こうした鋼板は、建築、電気、自動車等の各種分野で利用される素材として特に有用である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 溶接性、耐食性および加工性等においてもバランス良く優れた特性を示すことができる樹脂被覆溶融亜鉛系めっき鋼板、およびそのような樹脂被覆溶融亜鉛系めっき鋼板を製造する為の有用な方法を提供する。

【解決手段】 イオンクラスターにより分子間会合したポリオレフィン系共重合体樹脂エマルジョンに、固形物換算にて、シリカ粒子：10～55質量%未満、架橋剤：1～8質量%を含む他、タンニン酸および／またはバナジン酸アンモニウムを1～8質量%の割合で含む樹脂皮膜が溶融亜鉛系めっき鋼板の表面に形成されたものである。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 3 4 1 4 1 6

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 1 1 9 9 ]

1. 変更年月日

2 0 0 2 年 3 月 6 日

[変更理由]

住所変更

住 所

兵庫県神戸市中央区脇浜町二丁目 1 0 番 2 6 号

氏 名

株式会社神戸製鋼所